

Otrzymywanie antymonu o czystości wyższej niż 6N

Jednym z podstawowych materiałów używanych w technologii półprzewodników jest antymon o wysokiej czystości. Największe ilości takiego antymonu używane są do wytwarzania antymonku indu, w mniejszych ilościach używany on jest do domieszkowania różnych materiałów półprzewodnikowych. Antymon wysokiej czystości stosowany jest także do wytwarzania materiałów światłoczułych do widikonów.

Wiadomo, że własności związków półprzewodnikowych w dużej mierze zależą od czystości używanych materiałów wyjściowych. Podwyższenie wymagań w stosunku do tych związków powoduje automatycznie podwyższenie wymagań w stosunku do materiałów.

Jak wykazały przeprowadzone prace analityczne i próby technologiczne, dostępny w kraju antymon o czystości 6N nie spełnia postawionych wymagań i w sposób powtarzalny nie można otrzymać założonych własności antymonku indu. Hruban i Kamiński [1] stwierdzili, że w celu uzyskania antymonku indu o ruchliwości elektronów powyżej $5 \cdot 10^4$ cm²/Vs w temperaturze 273 K konieczne jest przeprowadzenie dodatkowej obróbki materiałów podstawowych, tj. antymonu 6N i indu produkcji krajowej. Z przyczyn wyżej wymienionych podjęto w ONPMP prace zmierzające do opracowania metodyki wytwarzania antymonu o czystości wyższej niż 6N i spełniającego wymagania stawiane przy wytwarzaniu antymonku indu.

W dostępnej literaturze można znaleźć wiadomości dotyczące oczyszczania antymonu o większej zawartości zanieczyszczeń, tj. antymonu technicznego, o czystości 4N lub 5N [3, 5, 6, 7, 8] i informacje o procesach doczyszczania antymonu specjalnie domieszkowanego [5, 6]. Wykorzystując własności chemiczne i fizykochemiczne antymonu można doczyścić chemicznie metodą destylacji oraz metodą topienia strefowego.

Iwanow [2] podaje, że w procesie destylacji można całkowicie usunąć Ag, Al, CO, Cu, Fe, Ni, S, Sn, Zn, częściowo Pb oraz Bi, przy czym nie zmniejsza się zawartość As. Zanieczyszczenia w postaci As, Bi i Pb są również trudne do usunięcia drogą topienia strefowego. Ołów i cynę można usuwać metodami elektrolitycznymi.

Nikołajenko [3] opisuje przebadany przez siebie proces destylacji i proces strefowego czyszczenia prowadzony przez Iwlewą. Trzykrotną destylację prowadzono w pionowej ampule kwarcowej, przy czym temperatura w strefie parowania wynosiła 780÷820°C /1053–1093 K/, a w strefie kondensacji 350÷400°C /623–673 K/. Wtrak-

cie pierwszej destylacji usuwano Ag, Al, Cu, Ni, Fe, CO, Sn, po drugiej destylacji można było stwierdzić niższą zawartość Mg i Pb, a domieszki As i Bi można było usunąć dopiero po trzykrotnej destylacji.

Iwlewo [5, 6] prowadziła proces strefowego topienia antymonu w atmosferze argonu przy szybkości przesuwania strefy 12 cm/h. W wyniku tego procesu zanieczyszczenia w postaci Ag, Cu, Pb, Sn, Ni, Fe koncentrowały się na końcu wlewka, natomiast gradienty stężeń As i Bi wzdłuż wlewka były bardzo małe. Rozkład cynku nie uległ zmianie.

Bonnier i Charveriat [4] podają, że przez destylację technicznego antymonu można usunąć Ag, Al, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, natomiast zawartość As, Pb, Sn i S pozostaje bez zmian. Ponadto autorzy stwierdzili, że dodanie do destylowanego antymonu 0,5 - 4% Mn pozwala na całkowite usunięcie cyny i większości siarki, a dodatek 1 - 2% Al powoduje znaczne obniżenie zawartości As i Pb.

Wigdorowicz, Iwlewa i Krol [5, 6] oczyścili strefowo antymon w łódkach grafitowych o długości 300 mm w atmosferze argonu stosując grzanie oporowe. Strefę o długości 20 - 30 mm przesuwano z prędkościami 4, 2 i 1 mm/min. Badania prowadzono na antymonie o zawartości zanieczyszczeń na poziomie 10^{-2} do $10^{-5}\%$. W wyniku tych badań stwierdzono, że efektywność czyszczenia strefowego w dużym stopniu zależy od poziomu zawartości zanieczyszczeń. Dobre wyniki doczyszczania uzyskano dla Ag, Cu, Fe, Ni, Pb, a oczyszczenie z As, Bi i Sn było mniej efektywne.

Tanenbaum, Goss i Pfann [7, 8] stwierdzili, że antymon o początkowej czystości 99,8% można z powodzeniem oczyścić przez 7-krotne topienie strefowe. Zawartość Ni, Pb, Ag i Cu obniża się do 0,1 początkowej zawartości. Arsen powinien być usunięty metodami chemicznymi przed topieniem strefowym, ponieważ jego współczynnik rozdzielenia jest bliski 1.

Badania procesu destylacji i strefowego topienia prowadził Więckowski [9]. W pracy autor opisuje urządzenie, podaje charakterystykę aparatury, sposób prowadzenia badań technologicznych i wykorzystywane metody analityczne. Stwierdza, że w pierwszej destylacji następowało dobre oczyszczenie antymonu z Ga, In, Ge, Cu, Mg, Ni i mniej efektywne z Al, As, B, Bi, Cd, Fe, Si. W drugiej destylacji usuwano Cu, Mg, Ni do zawartości poniżej granicy wykrywalności stosowanej metody analitycznej, tj. odpowiednio poniżej 0,04; 0,3; 0,07 ppm. Podczas trzeciej destylacji obniżano zawartość Pb, Bi i Cd poniżej granicy wykrywalności, tj. odpowiednio 0,2; 0,1; 0,1 ppm.

Dalsze oczyszczenie metodą topienia strefowego autor prowadził stosując grzanie indukcyjne prądami o częstotliwości 0,4 MHz, łódkę z grafitu spektralnie czystego i argon jako atmosferę ochronną. Szerokość strefy wynosiła ok. 10 mm, a prędkość przesuwu 4,3 cm/h. Autor stwierdził po 30 przejściach strefy wyraźny wzrost koncentracji na końcu wlewka następujących domieszek: Cu, Ga, In, Mg, Ni, Pb, B, Cd, Bi, Ge i niewielki wzrost koncentracji: Al, As, Si.

Jak widać, większość z tych prac było prowadzona z antymonem o czystości od technicznej do 5N, z wyjątkiem pracy Więckowskiego, który dysponował ograniczonymi możliwościami analitycznymi. Opisanymi metodami autor otrzymywał antymon o wysokiej czystości - sumę zanieczyszczeń oznaczanych spektrochemicznie oceniano na 0,7 ppm, a sumę zanieczyszczeń oznaczanych spektralnie na 0,3 ppm. Antymon ten używano do wytwarzania antymonku indu i otrzymywano zadowalające parametry.

BADANIA WŁASNE

Rozwój i udoskonalenie metod analitycznych umożliwiają kontynuację badań nad opracowaniem metodyki oczyszczania antymonu do czystości większej niż 6N. Opracowana w ONPMP przez Patryasa, Litwina i Bukowskiego [10] metoda oznaczania zanieczyszczeń w antymonie za pomocą spektrometru masowego IMS - 01 B/M/ umożliwia oznaczanie zanieczyszczeń na poziomie 10^{-6} i $10^{-7}\%$ /z wyjątkiem Ni, Te, J, Os, Sn/. Udoskonalenie metody analizy spektrochemicznej [11] umożliwia oznaczanie zawartości Cu, In, Ni, Ga, Pb na poziomie do $2 \cdot 10^{-6}\%$.

Prace niżej opisane są w zasadzie kontynuacją badań Więckowskiego, z tym, że wprowadzono pewne zmiany aparaturowe i technologiczne przy topieniu strefowym. Proces destylacji próżniowej prowadzono w ten sam sposób i na tej samej aparaturze jak w wyżej wymienionej pracy. Jako materiał wyjściowy stosowano antymon o czystości technicznej i antymon oznaczony jako 6N produkcji krajowej.

Uzyskane wyniki analityczne po destylacji antymonu technicznego przedstawione są w tabelicy 1. Jak wynika z tej tabelicy, wystarczą dwie destylacje dla usunięcia Cu, In, Ni i Ga do zawartości równej lub niższej od granicy wykrywalności analizy spektrochemicznej. Zawartość ołowiu obniża się i stabilizuje się na poziomie kilkudziesięciu ppm, nie zmieniając się podczas dalszych destylacji.

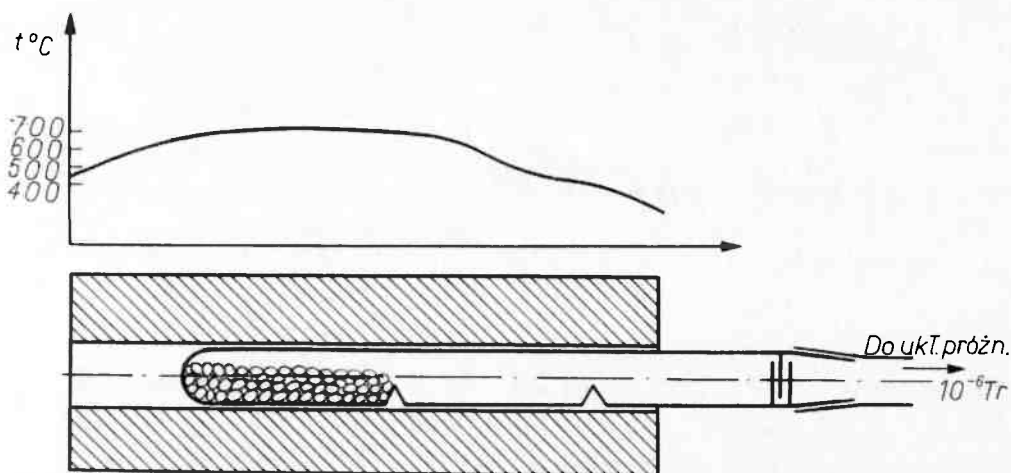
Tabelico 1

Rodzaj materiału	wyjściowy techniczny	po jednokrotnej destylacji	po dwukrotnej destylacji
Pierwiastek	zawartość zanieczyszczenia w ppm /w/		
Cu	50	8	0,04
In	1	< 0,04	< 0,04
Ni	60	1	< 0,07
Ga	0,7	0,03	0,06
Pb	≥ 100	60	100

W tabelicy 2 przedstawiono wyniki analityczne uzyskane przy destylacji antymonu 6N produkcji krajowej. Wyniki te potwierdzają wcześniejsze obserwacje a mianowicie, że nie można dowolnie obniżyć zawartości ołowiu przez powtarzanie destylacji.

Tabelica 2

Rodzaj materiału	6N krajowy	6N po jednokrotnej destylacji
Pierwiastek	zawartość zanieczyszczenia w ppm /w/	
Cu	0,04	< 0,02
In	< 0,02	< 0,02
Ni	0,04	< 0,02
Ga	1	0,06
Pb	0,1	0,7



Schemat zmodyfikowanego procesu destylacji antymonu z naniesionym rozkładem temperatury w piecu

Podczas prowadzenia pracy zmodyfikowano nieco aparaturę do destylacji. Wykorzystując fakt, że antymon nie przylepia się do kwarcu, wykonano ampułę z rury kwarcowej o średnicy 40 mm. Proces destylacji prowadzono przy takich samych parametrach, temperaturze i ciśnieniu jak dotychczas. Wstępne eksperymenty wykazały, że otrzymywany kondensat w postaci wlewka daje się łatwo wyjąć, a pozostałości wsodu i kondensatu frakcji lotnych można wytrawić. Ampuła taka jest bardzo trwała i można w niej wykonać kilkanaście procesów destylacji. Wydajność tego procesu wzrasta trzykrotnie w porównaniu z dotychczas stosowanym.

Antymon wstępnie oczyszczony metodą destylacji próżniowej poddawano topieniu strefowemu. Proces ten prowadzono w łódce kwarcowej o długości 500 mm i pojemności ok. 500 g w następujących warunkach:

- natężenie przepływu wodoru 50 l/h
- grzanie indukcyjne prądami o częstotliwości ok. 0,4 MHz
- prędkość przesuwu strefy 100 mm/h
- szerokość strefy stopionej 10 - 15 mm.

Próby do analizy pobierano po 10 i 20 przejściach strefy.

W przypadku obróbki antymonu o początkowej czystości technicznej, do ostatecznego doczyszczania używano materiału dwukrotnie destylowanego, przetopionego strefowo w łódce grafitowej /poj. ok. 1500 g, szerokość strefy 20 - 30 mm, pozostałe parametry jak wyżej/, oraz ponownie przedestylowanego. Uzyskane wyniki analityczne po końcowym doczyszczeniu metodą topienia strefowego po 10 przejściach strefy, przedstawione są w tabelicy 3.

W przypadku doczyszczania antymonu ζN produkcji krajowej do procesu strefowego topienia używano antymonu jednokrotnie i dwukrotnie destylowanego. Wyniki analityczne po strefowym topieniu tego materiału są przedstawione w tabelicy 4. Analizy w obu przypadkach wykonano po 10 przejściach strefy.

Tablica 3

Rodzaj zanieczyszczenia	Zawartość zanieczyszczeń w ppm /w/				
	Odległość od początku wlewka w %				
	16	36	84	92	koniec
Cu	0,08	< 0,02	< 0,02	< 0,02	3
In	0,2	0,3	0,04	< 0,02	> 7
Ni	< 0,02	< 0,02	< 0,04	< 0,04	0,2
Ga	0,08	0,1	0,08	< 0,02	0,3
Pb	< 0,03	< 0,03	0,02	< 0,03	> 7

Tablica 4

Rodzaj zanieczyszczenia	Zawartość zanieczyszczeń w ppm /w/									
	Odległość od początku wlewka w %									
	1 destyl. + topienie strefowe					2 dest. + topienie strefowe				
	8	50	84	92	ko- niec	8	50	84	92	ko- niec
Cu	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	6	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,08
In	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	3	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,4
Ni	< 0,04	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,3	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,1
Ga	0,1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,09	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Pb	0,06	0,04	0,04	0,1	> 70	< 0,1	0,5	0,2	0,1	2

Z antymonu dwukrotnie destylowanego i topionego strefowo /20 przejść strefy/ wykonano serię analiz na spektrometrze mas. Wyniki tych analiz przedstawione są w tabelicy 5.

Rodzaj zanieczyszczenia	Zawartość zanieczyszczeń w ppm /w/					Gw	Sr
	Odległość od początku wlewka w %						
	8	50	84	92	koniec		
Li	0,008	0,01	0,0003	0,025	0,004	0,0002	0,68
B	0,01	0,03	0,0004	0,015	0,002	0,0005	1,36
Na	0,04	0,5	0,12	0,025	0,6	0,0008	0,57
Mg	0,015	0,02	0,07	0,025	0,05	0,001	0,58
Al	0,02	0,06	0,015	0,2	0,12	0,0011	0,77
Si	0,25	0,7	0,4	5	0,45	0,0014	0,86
P	-	0,01	0,006	-	0,02	0,0016	0,54
S	0,04	0,09	0,2	-	-	0,004	0,52
Cl	0,01	0,2	0,2	0,06	0,15	0,0025	0,56
K	0,07	0,35	0,15	0,07	0,6	0,005	0,41
Ca	0,03	0,7	0,12	0,3	0,35	0,005	0,69
Cr	0,008	0,3	0,02	0,07	0,06	0,004	0,48
Mn	-	0,015	0,05	-	-	0,004	1,44
Fe	0,1	0,5	0,2	0,3	0,8	0,0045	0,17
Ni	0,35	0,03	0,002	0,07	0,6	0,45	0,37
Co	-	-	-	0,02	0,04	0,017	-
Zn	-	0,04	-	-	0,1	0,045	0,83
Cu	-	0,08	0,035	0,2	0,6	0,024	1,00
Go	-	0,04	-	-	-	0,010	0,90
As	0,55	3	4,5	4,5	13	0,0055	0,33
Se	-	-	-	-	0,3	0,01	-
In	2,5	-	-	-	0,7	0,09	1,47
Pb	-	-	-	-	3	0,04	-
Bi	-	-	-	-	0,2	0,02	-

Uwaga: Gw - granica wykrywalności, Sr - względne odchylenie standardowe - poniżej granicy wykrywalności

ANALIZA OTRZYMANYCH WYNIKÓW

Wyniki analityczne dotyczące procesu destylacji są zgodne z danymi z literatury. Na podstawie otrzymanych analiz można stwierdzić, że w procesie destylacji antymonu łatwo usuwa się takie zanieczyszczenia, jak Cu, In, Ni i Ga aż do zawartości rzędu $10^{-6}\%$, natomiast usuwanie ołowiu jest mało efektywne.

Szczegółowej analizy wymagają wyniki procesu strefowego topienia. Proces ten prowadzono na bardzo czystym antymonie. Otrzymane wyniki tylko częściowo zgadzają się z cytowanymi danymi z literatury.

Na podstawie analiz spektrochemicznych i spektromasowych można stwierdzić, że w procesie topienia strefowego następuje dobre oczyszczenie antymonu z takich pierwiastków jak Cu, In, Ni, Ga, Pb, Bi, Zn, CO i Se, obserwuje się także oczyszczenie z As, Fe, Al. Rozkład zanieczyszczeń wzdłuż wlewka nie jest jednak zgodny z opracowanymi przez Pfanna [12] i innych badaczy [13, 14, 15, 16, 17] zależnościami matematycznymi, a także z danymi cytowanej literatury. W wielu przypadkach stwierdzono, że rozkład Cu, Ni i In cechują pewne anomalie, a mianowicie stężenie tych pierwiastków w początkowej części wlewka jest wyższe niż w części środkowej i dopiero sam koniec zawiera większe ilości tych zanieczyszczeń. Przyczyny tego zjawiska nie są znane i wyjaśnienie tego problemu wymaga szczególnych badań z zastosowaniem oprócz analiz składu chemicznego jeszcze innych metod badawczych.

Jak wynika z przytoczonych analiz stosując proces destylacji próżniowej i topienie strefowe można otrzymać antymon o czystości większej niż 6N o ile wyjściowy antymon będzie zawierał arsen na odpowiednio niskim poziomie.

Literatura

1. Hruban A., Kamiński P.: Otrzymywanie antymanku indu o dużej ruchliwości nośników ładunku. Materiały VII Konferencji Metaloznawczej, t.II, Puławy 1972.
2. Иванов В.Е. и другие: Чистые и сверхчистые металлы. Металлургия 1965
3. Николаенко Г.Н. и другие: Чистые металлы и полупроводники Москва 1959
4. Bonnier E., Charveriat M.: Purification de l'antimoine par sublimation, /Belgia/ Metallurgie 1965-66 t.7.
5. Виглорович Б.Н., Ивлева Л.И., Кроль Л.Я.: Изв. АН СССР Metallургия и топливо I, 44, 1960
6. Виглорович В.Н., Ивлева Л.И., Кроль Л.Я.: Изв. АН СССР Metallургия и топливо 2, 72, 1961.
7. Tanenbaum M., Goss A.J., Pfann W.G.: Trans. AIME, 200, 762, 1954.
8. Tanenbaum M., Goss A.J., Pfann W.G.: J.Metals, 6, 762, 1956.
9. Więckowski J.: Prace nad otrzymywaniem metali wysokiej czystości dla elektroniki półprzewodnikowej, Elektronika 9, 1971.
10. Potryos Z., Litwin J., Bukowski J.: Opracowanie metody oznaczania zanieczyszczeń w galu, antymonie i arsenku galu za pomocą spektrometru mas. Sprawozdanie ONPMP 1972.
11. Jaxa-Bykowski W.: Metoda spektrochemicznej analizy antymonu wysokiej czystości. Sprawozdanie PIE 1969.
12. Pfann W.G.: Zone melting, New York, London 1958.
13. Burris L., Stackman C.J., Dillon I.G.: J.Metals 7, 1017, 1955.
14. Tiller W.H., Rutter J.W.: Canad. J.Phys. 34, 96, 1956.
15. Thomas W.R., Chalmers B.: Acta Met. 3, 17, 1955.
16. Braun J., Marshall S.: Brit. J.Appl. Phys. 8, 4, 1957.
17. Braun J.: Brit. J. Appl. Phys. 8, 11, 1957.